

27. 5. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月 1日
Date of Application:

出願番号 特願2003-401642
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-401642]

REC'D 15 JUL 2004

WIPO

PCT

出願人 JFEスチール株式会社
Applicant(s):

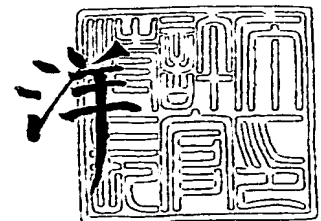
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2003S01097
【提出日】 平成15年12月 1日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 22/07
B05D 7/14
C23C 22/17
C23C 22/83

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社
内
【氏名】 中丸 裕樹

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社
内
【氏名】 大塚 勇三

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社
内
【氏名】 尾形 浩行

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社
内
【氏名】 海野 茂

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社
内
【氏名】 多田 千代子

【特許出願人】
【識別番号】 000001258
【氏名又は名称】 J F E スチール株式会社

【代理人】
【識別番号】 100080159
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 望稔
【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】
【識別番号】 100090217
【弁理士】
【氏名又は名称】 三和 晴子
【電話番号】 3864-4498

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-347839
【出願日】 平成14年11月29日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 006910
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9712299

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

黒色化处理された Zn-Ni めっき鋼板表面に、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および (e) 酸が添加された塗料組成物を塗布して形成された皮膜を有する黒色鋼板。

【請求項 2】

前記塗料組成物において、前記 (c) 水分散性有機樹脂の添加量は、前記 (a) 金属イオン、前記 (b) 水溶性有機樹脂、前記 (c) 水分散性有機樹脂、前記 (d) グリコールウリル樹脂、および前記 (e) 酸の添加量を合計したときの総量に対して、40～80 質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の黒色鋼板。

【請求項 3】

前記 (a) 金属イオンが Al イオン、Mg イオンおよび Mn イオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の黒色鋼板。

【請求項 4】

前記 (b) 水溶性有機樹脂が、カルボキシル基含有単量体の重合体の少なくとも 1 種および／またはカルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の黒色鋼板。

【請求項 5】

前記 (e) 酸がリン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の黒色鋼板。

【請求項 6】

前記塗料組成物が、Al イオン、Mg イオンおよび Mn イオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属イオンの他に、さらに Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Nb、Cu、Ca、V および Ba からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属のイオンが添加されることを特徴とする請求項 1～請求項 5 のいずれかに記載の黒色鋼板。

【請求項 7】

前記塗料組成物が、リン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の酸の他に、さらに 2 価以上の金属に配位可能である有機酸が添加されることを特徴とする請求項 1～請求項 6 のいずれかに記載の黒色鋼板。

【書類名】明細書

【発明の名称】黒色鋼板

【技術分野】

【0001】

本発明は黒色鋼板に関し、より詳しくは、クロムを含有しない塗料組成物を用いて、耐食性に特に優れ、かつ黄色化・緑色化・白色化等の色調変化、低光沢化を引き起こさず、耐傷つき性、耐指紋性および耐溶剤性、および電磁波シールド性にも優れた黒色鋼板に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、パソコン、複写機などの事務機、エアコンなどの家電製品、自動車部品、内装建材等において、表面を黒色化处理した黒色鋼板が広く使用されている。黒色鋼板は亜鉛系めっき鋼板表面に黒色塗料を塗布したり、Zn-Niめっき鋼板のめっき面を黒色化处理（例えば、陽極電解、陰極処理、交番電解法、陽極酸化）して製造される場合がある。しかし、前者の場合は下地を十分に隠蔽するために、膜厚を厚くする必要があり、プレス成形時に皮膜が破壊した場合に耐食性が劣るし、後者の場合は、黒色化处理までは光沢がなく、また耐食性に劣るため、クロメート処理し、さらにクリヤー塗装を施したり、あるいは樹脂／クロメート混合型塗料を塗布する必要があった。

【0003】

しかし、クロメート皮膜や樹脂／クロメート薬液を塗布して得た皮膜の場合は、耐食性や塗装密着性に優れているものの、6価クロムを含有するので、クロメート被覆工程において水質汚染防止法に規定される特別な排水処理を行う必要があり、コストアップになる欠点を有していた。さらに、クロムイオンによる鋼板表面の色調が黄色、緑色に変化することを防止することは不可能であった。このため、鋼板、特に亜鉛系めっき鋼板の白錆の発生を防止するために、クロムを用いない表面処理技術が求められ、例えば、下記のように数多く提案されている。

【0004】

(1) (a) 少なくとも4個のフッ素原子と、チタン、ジルコニウム等の少なくとも1個の元素とからなる陰イオン成分（例えば、 $(\text{TiF}_6)^{2-}$ ）で示されるフルオロチタン酸）、(b) コバルト、マグネシウム等の陽イオン成分、(c) pH調節のための遊離酸、および(d) 有機樹脂を含有するが、クロムを含有しない組成物からなる金属の表面処理方法（例えば、特許文献1）。

【0005】

(2) (a) 水酸基含有共重合体、(b) リン酸、および(c) 銅、コバルト、鉄、マンガン等の金属のリン酸塩を含有するが、クロムを含有しない金属の表面処理剤組成物（例えば、特許文献2）。

【0006】

(3) (a) ポリヒドロキシエーテルセグメントと不飽和単量体の共重合体セグメントを有する樹脂、(b) リン酸、および(c) カルシウム、コバルト、鉄、マンガン、亜鉛等の金属のリン酸塩を含有するが、クロムを含有しない表面処理剤組成物（例えば、特許文献3）。

【0007】

(4) (a) マンガン、コバルト、亜鉛等の多価金属イオン、(b) フルオロ酸、リン酸、酢酸等の酸、(c) シランカップリング剤、および(d) 重合単位が2～50の水溶性重合体を水性媒体に溶解した水性表面処理剤（例えば、特許文献4）。

【0008】

前記(1)～(4)の方法において、金属板に十分な付着量の表面処理剤（塗料）を被覆した場合、すなわち、十分な膜厚の皮膜を施した場合には、まずまずの耐食性が得られるが、例えば、金属板の凸部などの一部が露出するような皮膜が施されていたり、膜厚が薄過ぎる場合には、耐食性が極めて不十分であった。つまり、金属板に対する表面処理剤

の被覆率が100%の場合にのみ、耐食性があるが、被覆率が100%未満の場合には耐食性が不十分であった。逆に、これを全面的に厚く被覆すると、プレス成形後の外観が白色化したり、電磁波シールド性が劣化する問題があった。

【0009】

さらに、前記(1)～(4)の従来技術は、いずれもリン酸塩を含むが、乾燥後の皮膜中にリン酸化合物が固体として残留した場合、鋼板表面の色調、特に光沢度や白色度が著しく変化するという問題を有している。

これらの問題を解決する手段として、黑色化处理されたZn-Niめっき鋼板に、金属イオン、特定量の水溶性有機樹脂、水分散性有機樹脂および酸を含有する塗料組成物を塗布して皮膜を形成する方法が提案された(特許文献5)。この方法により、確かに、前記問題点は解決されるものの、皮膜の硬化が不十分な場合には、アルコールなどの溶剤で表面を拭くと変色する問題があった。

【0010】

【特許文献1】特開平5-195244号公報

【特許文献2】特開平9-241856号公報

【特許文献3】特開平11-50010号公報

【特許文献4】特開平11-106945号公報

【特許文献5】特開2001-164377号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、表面処理剤(塗料)の被覆工程および得られた黑色鋼板の使用の際に特別な排水処理が不要で、従来の黑色鋼板が有する欠点を改良し、耐食性に優れ、さらに黑色化处理後の鋼板表面の色調変化が少なく、光沢の低下がなく、かつ耐傷つき性、耐指紋性にも優れるとともに、耐溶剤性、および電磁波シールド性にも優れた表面処理皮膜を有する黑色鋼板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、前記目的を達成するため、鋭意検討した結果、Zn-Niめっき鋼板の黑色化处理表面に、クロムを含有しない水溶性有機樹脂、金属イオン、水分散性有機樹脂、グリコールウリル樹脂および酸が添加された塗料組成物を塗布することによって、極薄い皮膜を形成して、耐食性、耐傷つき性、耐指紋性、耐溶剤性、および電磁波シールド性を改善し、しかも色調と光沢を確保できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0013】

すなわち、本発明は、黑色化处理されたZn-Niめっき鋼板表面に、(a)金属イオン、(b)水溶性有機樹脂、(c)水分散性有機樹脂、(d)グリコールウリル樹脂、および(e)酸が添加された塗料組成物を塗布して形成された皮膜を有する黑色鋼板である。

【0014】

好ましい本発明は、前記塗料組成物において、前記(c)水分散性有機樹脂の添加量は、前記(a)金属イオン、前記(b)水溶性有機樹脂、前記(c)水分散性有機樹脂、前記(d)グリコールウリル樹脂、および前記(e)酸の添加量を合計したときの総量に対して、40～80質量%であることを特徴とする前記黑色鋼板である。

以下、特にことわらない場合の各添加成分量は、全添加成分(固形分量)に対する質量%である。

【0015】

また、好ましい本発明は、前記(a)金属イオンがAlイオン、MgイオンおよびMnイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のイオンであることを特徴とする黑色鋼板である。

【0016】

また、好ましい本発明は、前記 (b) 水溶性有機樹脂が、カルボキシル基含有単量体の重合体の少なくとも 1 種および／またはカルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体の少なくとも 1 種であることを特徴とする黒色鋼板である。

【0017】

また、好ましい本発明は、前記 (e) 酸がリン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする黒色鋼板である。

【0018】

また、好ましい本発明は、前記塗料組成物が、Al イオン、Mg イオンおよび Mn イオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属イオンの他に、さらに Zn, Co, Ti, Sn, Ni, Fe, Zr, Sr, Y, Nb, Cu, Ca, V および Ba からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属のイオンが添加されることを特徴とする黒色鋼板である。

【0019】

また、好ましい本発明は、前記塗料組成物が、リン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の酸の他に、さらに 2 価以上の金属に配位可能である有機酸が添加されることを特徴とする黒色鋼板である。

【発明の効果】

【0020】

本発明の黒色鋼板はクロムを含有しない、いわゆる無公害のノンクロメート表面処理鋼板であり、特に耐食性、色調、光沢、耐曲げ性、耐ブロッキング性、耐傷つき性、耐指紋性、耐溶剤性および電磁波シールド性に優れた黒色鋼板である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明の黒色鋼板について、詳細に説明する。

本発明においては、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、(a) 金属イオンおよび (e) 酸が添加された塗料組成物を、黒色化处理された Zn-Ni めっき鋼板表面に塗布することにより、該めっき層の上に、耐食性、耐傷つき性、耐指紋性が良好で、色調に優れるとともに、耐溶剤性、電磁波シールド性にも優れた皮膜が形成される。

【0022】

このような皮膜は塗料組成物に、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂および (e) 酸に、(a) 金属イオン、好ましくは、特定の複数の金属イオンおよび特定の酸を配合させた結果、該金属イオンが水溶性有機樹脂、めっき層と反応して形成されたものである。

Zn-Ni めっき鋼板の黒色化处理には、陽極電解処理、陰極処理、交番電解処理、陽極酸化があり、特に、陽極電解処理は低コストで、良好な黒色度が得られるので、好ましい。

【0023】

本発明において、塗料組成物に (b) 水溶性有機樹脂が添加されることにより、めっき層表面の微細な凹凸中に水溶性有機樹脂が入り込み、優れた耐食性が得られる。

本発明の塗料組成物に添加される (b) 水溶性有機樹脂は、水溶性有機樹脂であればよいが、特にカルボキシル基含有単量体の重合体、カルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。すなわち、重合体の少なくとも 1 種、共重合体の少なくとも 1 種、重合体の少なくとも 1 種と共重合体の少なくとも 1 種の混合体である。

【0024】

カルボキシル基含有単量体としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸とその誘導体をあげることができる。エチレン性不飽和カルボン酸は、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの

ジカルボン酸である。誘導体としてはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩などをあげることができる。好ましいのはアクリル酸、メタアクリル酸の誘導体である。

【0025】

カルボキシル基含有重合体と共重合する単量体は、水酸基含有単量体、各種のアクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、芳香族ビニル化合物、ビニルエステル化合物、その他のビニル化合物などであり、スルホン酸基含有ビニル化合物、リン酸基含有ビニル化合物なども使用できる。好適な単量体は、スチレン、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸メチルなどのメタアクリル酸エステル類などである。

【0026】

また、カルボキシル基含有単量体を、(メタ)アクリル酸エステルの(共)重合体、エポキシ樹脂、エステル変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂などに共重合または付加したものを配合することができる。

【0027】

カルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体の場合、カルボキシル基含有単量体の含有量が全共重合体の0.5質量%以上であるのが好ましい。カルボキシル基含有単量体が0.5質量%以上であると、皮膜の緻密性が增大するため、耐食性が向上する。

また重合体または共重合体の質量平均分子量は特に限定されないが、1万～数十万程度である。

【0028】

本発明の塗料組成物に添加される(b)水溶性有機樹脂の、塗料組成物中に占める添加量(質量%)、すなわち、(b)水溶性有機樹脂/[(a)金属イオン+(b)水溶性有機樹脂+(c)水分散性有機樹脂+(d)グリコールウリル樹脂+(e)酸]で示される添加量は、0.1～20質量%であることが好ましい。0.1質量%未満であると十分な耐食性が得られなくなる傾向があり、20質量%を超えると、塗料組成物全体のpHが低下してしまい、適切な値に調整することが困難となる傾向がある。該添加量は1～10質量%であるのが好ましく、3～8質量%であるのが特に好ましい。

また、塗料組成物に前記(a)金属イオン、(b)水溶性有機樹脂、(c)水分散性有機樹脂、(d)グリコールウリル樹脂および(e)酸以外の成分を含有する場合は、これら成分以外の成分を合わせた合計量に対する(b)水溶性有機樹脂の添加量が前記範囲であるのが好ましい。

【0029】

本発明において塗料組成物に、(c)水分散性有機樹脂が添加されることにより、塗料組成物の塗布による色調変化と低光沢化の防止を可能にする。

【0030】

本発明の塗料組成物に添加される(c)水分散性有機樹脂は水分散性有機樹脂であればよいが、特に、後述する塗料組成物の適切なpH域において安定に分散することができる有機樹脂が好ましい。例えば、ポリエステル系、アクリル系、ウレタン系の従来の金属材料の表面処理に使用されていたものが挙げられる。これらは2種以上併用することもできる。

【0031】

また、(c)水分散性有機樹脂の平均粒径は1 μ m以下であるのが好ましい。平均粒径が1 μ mを超えると、水分散性有機樹脂が乾燥し、成膜した後でも、皮膜表面に凹凸が残存し、光沢度が低下するためである。ここで平均粒径は、レーザ回折式粒度計で測定される累積度数が体積分率で50%となる粒径をいう。

(c)水分散性有機樹脂のガラス転移温度(T_g)は20～100℃であるのが好ましい。T_gが20℃未満であると、皮膜を乾燥させた後でも耐ブロッキング性に劣るし、T_gが100℃を超えると、加工時の鋼板変形に皮膜が追従せずに皮膜破壊が起こり、加工後耐食性が劣化するためである。

【0032】

塗料組成物中に添加される (c) 水分散性有機樹脂の添加量 (質量%)、すなわち、(c) 水分散性有機樹脂 / { (a) 金属イオン + (b) 水溶性有機樹脂 + (c) 水分散性有機樹脂 + (d) グリコールウリル樹脂 + (e) 酸 } で示される添加量は、40~80 質量%であることが好ましい。40 質量%未満であると、塗料組成物の塗布による色調変化が生じる傾向にあり、逆に 80 質量%を超えると耐食性が低下する傾向にある。該添加量は 45~70 質量%であるのが好ましく、50~60 質量%であるのが特に好ましい。

また、塗料組成物に前記 (a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂および (e) 酸以外の成分を含有する場合は、これら成分以外の成分を合わせた合計量に対する (c) 水分散性有機樹脂の添加量が前記範囲であるのが好ましい。

【0033】

本発明において塗料組成物に、(d) グリコールウリル樹脂が添加されることにより、耐溶剤性が向上する。グリコールウリル樹脂は、グリコールウリルの 1-, 3-, 4-, 6- のアミノ基の全部または一部に、メチロール、ブチロールなどが付加した誘導体、メチル化、メチル/エチル化、ブチル化などのアルキルエーテル化誘導体、メチロール基などを介して縮合してなるオリゴマー、およびそれらのアルキル誘導体を言う。好適なのはテトラメチロール化グリコーリウリルとそのオリゴマーである。

塗料組成物中に添加される (d) グリコールウリル樹脂添加量 (質量%)、すなわち、(d) グリコールウリル樹脂 / { (a) 金属イオン + (b) 水溶性有機樹脂 + (c) 水分散性有機樹脂 + (d) グリコールウリル樹脂 + (e) 酸 } で示される添加量は 1~40 質量%であることが好ましく、10~30 質量%であることが特に好ましい。前記範囲未満であると、耐溶剤性が不十分となり、前記範囲を超えると、皮膜が脆くなり、耐食性が劣化する傾向にある。

また、塗料組成物に前記 (a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂および (e) 酸以外の成分を含有する場合は、これら成分以外の成分を合わせた合計量に対する (d) グリコールウリル樹脂の添加量が前記範囲であるのが好ましい。

【0034】

本発明において、塗料組成物に (a) 金属イオンが添加されることにより、めっき層表面に緻密な金属塩層が形成され、表面を不働態化し、優れた耐食性が得られる。このため皮膜を薄膜化することが可能となり、導電性に劣る有機樹脂分を少なくすることができるために、電磁波シールド性が向上する。

本発明の塗料組成物に添加される (a) 金属イオンは、金属イオンであればよいが、特に Al、Mg、Mn、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Nb、Cu、Ca、V、Ba などの金属のイオンであることが好ましい。さらに好ましいのは Al イオン、Mg イオンおよび Mn イオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。この 3 種の金属イオンが好ましいのは、皮膜形成時に、広い pH 領域での疑似架橋反応を生じさせることが可能で、緻密な皮膜となり、薄くても十分な耐食性が得られると同時に、優れた耐傷つき性、耐指紋性などが得られ、金属イオンとして該 3 種を含まない場合に比べて、飛躍的に耐食性が向上するためである。特に、カルボキシル基含有有機樹脂との組合せによって、さらにその効果が増大する。

【0035】

金属イオンとして、Al イオン、Mg イオンおよび Mn イオンの 3 種からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属イオンに、さらに Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Nb、Cu、Ca、V および Ba からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属のイオンが添加されることが好ましい。より好ましいのは、Al イオン、Mg イオン、および Mn イオンに、Zn イオンをさらに添加した場合であり、上述した Al イオン、Mg イオン、Mn イオンを含む場合よりも、さらに優れた耐食性が得られる。

【0036】

前記金属イオンは、リン酸塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、フッ化物などの塩、

または酸化物、水酸化物、金属を溶解して供給される。好ましいのは、Al、Mg、Mn のリン酸塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、水酸化物、Zn のリン酸塩、酢酸塩の水溶液で供給することである。これらの金属塩などを構成する酸は、本発明の塗料組成物の成分の一つである (e) 酸の供給源ともなり得る。

【0037】

塗料組成物に添加される (a) 金属イオンの添加量 (質量%)、すなわち、(a) 金属イオン / { (a) 金属イオン + (b) 水溶性有機樹脂 + (c) 水分散性有機樹脂 + (d) グリコールウリル樹脂 + (e) 酸 } は、0.1~50 質量% が好ましく、0.1~20 質量% が特に好ましい。0.1 質量% 未満では、耐食性が劣る傾向にあり、50 質量% を超えると溶接性が劣化する傾向がある。金属塩を複数使用する場合は、各金属塩は 0.5~40 質量% の範囲とするのが好ましい。

また、塗料組成物に前記 (a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂および (e) 酸以外の成分を含有する場合は、これら成分以外の成分を合わせた合計量に対する (a) 金属イオンの添加量が前記範囲であるのが好ましい。

【0038】

本発明において塗料組成物に (e) 酸が添加されることにより、黑色化処理後の鋼板の表面をエッチングし、塗料組成物によって形成される皮膜の鋼板との密着性をさらに向上させ、皮膜剥離を防止し、耐食性を向上させる。また、塗料組成物の pH を適切な値に調整する作用も有する。本発明の塗料組成物に添加される (e) 酸は、酸であればよいが、特に、リン酸、酢酸、硝酸、フッ化水素酸およびバナジン酸から選ばれる少なくとも 1 種であるのが好ましい。酸は前記したように、金属塩として供給してもよい。

本発明塗料組成物として、適切な pH は 1.0~6.5 である。pH 1.0 未満では塗料組成物を塗布した際にめっき層が激しく溶解してしまい、耐食性を損う傾向にある。pH 6.5 超では、塗料組成物が不安定となり、沈殿を生成してしまうことがある。好ましくは pH 4.0~6.0 であり、より好ましくは pH 4.5~5.5 である。

【0039】

塗料組成物に添加される (e) 酸の添加量は特に限定されないが、塗料組成物中に占める添加量 (質量%)、すなわち、(e) 酸 / { (a) 金属イオン + (b) 水溶性有機樹脂 + (c) 水分散性有機樹脂 + (d) グリコールウリル樹脂 + (e) 酸 } で示される添加量は、1~20 質量%、好ましくは 5~15 質量% である。1 質量% 未満であると、pH を適切な値に調整することができないので、黑色化処理後の鋼板のエッチングが不十分になり、耐食性が低下する傾向にある。逆に、20 質量% を超えると、黑色化処理後の鋼板の溶解が早過ぎ、表面に外観むらが生じる傾向がある。

また、塗料組成物に前記 (a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂および (e) 酸以外の成分を含有する場合は、これら成分以外の成分を合わせた合計量に対する (e) 酸の添加量が前記範囲であるのが好ましい。

【0040】

本発明は、(a) 金属イオン、(d) グリコールウリル樹脂、(e) 酸を適切に組み合わせ耐食性を向上させたので、皮膜厚みを薄くすることが可能となり、有機樹脂分を少なくすることができ、電磁波シールド性が向上する。

また、酸として 2 価以上の金属に配位可能である (f) 有機酸も使用される。特に前記例示した 5 種の酸に、該有機酸の少なくとも 1 種を、さらに併用させると、形成される皮膜の耐食性がさらに向上する。該有機酸は、黑色化処理後の鋼板のエッチングを促進する上、金属イオンに配位し、皮膜をより緻密にする。(f) 有機酸としては、例えば、オキサリ酢酸、トリカルバリル酸、クエン酸、イソクエン酸、コハク酸、リンゴ酸、グルタル酸などをあげることができる。該有機酸の添加量は特に限定されないが、塗料組成物中に占める添加量、すなわち (f) 有機酸 / { (a) 金属イオン + (b) 水溶性有機樹脂 + (c) 水分散性有機樹脂 + (d) グリコールウリル樹脂 + (e) 酸 + (f) 有機酸 } で示さ

れる添加量は1～10質量%であるのが好ましい。1質量%未満であると、その効果が十分でなく、未架橋点が増大し、かえって皮膜の緻密化を妨げる虞がある。逆に、10質量%を超えると、塗料組成物としての安定性が保持できないことがある。

【0041】

本発明においては皮膜の緻密性を上げるため、塗料組成物に金属酸化物を添加することができる。金属酸化物は、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 Fe_2O_3 および Fe_3O_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

金属酸化物は、従来金属材料を表面処理する際の塗料組成物に添加されている量と同程度使用すれば十分な効果を発揮することができる。

【0042】

本発明の塗料組成物に、その他の性能を付与するためにワックスやその他の通常使用される各種添加剤を含有させてもよい。

【0043】

本発明の塗料組成物は水性媒体に溶解ないし分散して使用される。水性媒体は、水または水と混合可能な有機溶剤または無機溶剤との混合媒体である。混合媒体の混合比率は特に制限されない。有機溶剤としては、ブチルセロソルブが好ましい。該溶液ないし分散液は前述した添加成分の添加濃度が5～40質量%、好ましくは10～30質量%に調整することが好ましい。

【0044】

本発明の黒色鋼板を製造するためには、 Zn-Ni めっき表面を黒色化処理した鋼板の上に、前記した塗料組成物を、塗布し、リンガーロール等で押圧し、好ましくは加熱することにより乾燥して、皮膜を形成させる。該塗料組成物を塗布するには、ロールコート、スプレー塗装、刷毛塗り、浸漬塗装、カーテンフローなどの方法を用いることもできる。

【0045】

形成される皮膜の膜厚は0.1～3.0 μm （皮膜形成後）であるのが好ましく、より好ましいのは0.5～1.5 μm （皮膜形成後）である。0.1 μm 未満であると、皮膜が黒色化処理後の鋼板を被覆しきれず、耐食性が劣化する傾向にある。逆に、3.0 μm を超えると、プレス成形後、外観が白色化するまたは曲げ部に塗膜クラックが発生する、および電磁波シールド性が劣化する傾向がある。

【0046】

尚、本発明の電磁波シールド性は、好ましくは図1に示すような漏洩ノイズを測定することで評価する。

板厚2mmのアルミ板により成型した外形100mm×100mm×100mmのA1製筐体3の中に、発振源として20MHzのクロック4を置き、20～1000MHzの高周波を20MHz毎に出力する。

A1製筐体3上面は100mm×100mmの開口となっていて、側面側に20mmのフチ5を突き出し、試料の評価面と接触するA1製筐体の上面が、外形140mm×140mm、幅20mmの額縁状になるようにする。試料1（板厚約0.7mm）は140mm×140mmに切り出し、評価面2を下面としてA1製筐体3の上面に接して載置する。そして試料1には垂直下方向へ1kgの一定圧力をかける。ここで評価面2は試料1の片方の平面で、本発明の塗料組成物を塗布した面である。

このようにA1製筐体3と試料1が接触している額縁状の合わせ目から漏洩してくる電磁波を、直径30mmのループアンテナ6で、フチ5から50mmの位置で受信し、25dBのプリアンプ7で増幅したのち、スペクトラムアナライザー（アドバンテスト（株）製R3162）8を用いて分析する。

【実施例】

【0047】

以下、実施例に基づいて本発明を詳しく説明する。

【例1～29】

下記 Zn-Ni めっき鋼板を黒色化処理した鋼板 A~C に、下記の水溶性有機樹脂 A~D、5 種の金属塩（金属イオンパターン A~I）、酸 A~E、有機酸 A~C、水分散性有機樹脂 A~C、およびグリコールウリル樹脂 A~D を、第 1 表に記載した割合で脱イオン水に添加し混合して得られた水性塗料組成物（全添加濃度：20 質量%）をロールコート塗布し、15 秒で鋼板温度が 170℃ となるように加熱して乾燥・硬化させて、所定の膜厚の皮膜を形成させ、黒色鋼板の試験片を作製した。

【0048】

黒色鋼板 A~C:

板 A: 陽極電解処理鋼板（板厚：0.7 mm）

板 B: 陰極処理鋼板（板厚：0.7 mm）

板 C: 交番電解処理鋼板（板厚：0.7 mm）

【0049】

水溶性有機樹脂 A~D:

樹脂 A~D の数値は共重合体の重合単位の質量比率である。

樹脂 A: アクリル酸/マレイン酸 = 90/10（質量平均分子量 2 万）

樹脂 B: アクリル酸/イタコン酸 = 70/30（質量平均分子量 1.5 万）

樹脂 C: メタアクリル酸/イタコン酸 = 60/40（質量平均分子量 2.5 万）

樹脂 D: メタアクリル酸ブチル/アクリル酸/2HBA = 20/40/40（質量平均分子量：3 万）

2HBA はアクリル酸 2-ヒドロキシブチルである。

【0050】

グリコールウリル樹脂 A~D

樹脂 A: 完全ブチル化グリコールウリル樹脂（“サイメル 1170”、三井サイテック株式会社製）

樹脂 B: メチル/エチル混合アルキル化グリコールウリル樹脂（“サイメル 1171”、三井サイテック株式会社製）

樹脂 C: テトラメチロール化グリコールウリル樹脂（“サイメル 1172”、三井サイテック株式会社製）

樹脂 D: 完全メチル化グリコールウリル樹脂（“サイメル 1174”、三井サイテック株式会社製）

【0051】

金属イオン A~I:

パターンの数値は金属イオンの質量比率である。ここで Me は Mg、Mn、Al 以外に
もう 1 種の金属を用いる場合の金属イオン種、Me₁、Me₂ は、Mg、Mn、Al 以外に
さらに 2 種の金属を用いる場合の金属イオン種を示す。

パターン A: $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{n+} = 1/1/1/0$

パターン B: $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{n+} = 1/1/1/1$

パターン C: $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{n+} = 2/1/1/1$

パターン D: $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me_1^{n+}/Me_2^{n+} = 1/1/1/1/1$

パターン E: $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me_1^{n+}/Me_2^{n+} = 2/1/1/1/1$

パターン F: $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{n+} = 1/1/0/0$

パターン G: $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me_1^{n+}/Me_2^{n+} = 0/1/0/1/1$

パターン H: $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{n+} = 0/0/0/1$

パターン I: $Mg^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}/Me^{n+} = 0/0/1/1$

【0052】

金属塩:

塩 A: 酢酸塩

塩 P: リン酸塩

塩 C: 炭酸塩

塩 N: 硝酸塩

H: 水酸化物

【0053】

酸の種類

A: リン酸

B: 酢酸

C: フッ化水素酸

D: 硝酸

E: バナジン酸

【0054】

有機酸A~C:

有機酸A: トリカルバリル酸

有機酸B: クエン酸

有機酸C: コハク酸

【0055】

水分散性有機樹脂A~C:

エマルジョンA: アクリルエマルジョン

エマルジョンB: ポリエステルエマルジョン

エマルジョンC: ウレタン-エポキシエマルジョン

【0056】

各試験片について下記の特性（平面部耐食性、色調変化、光沢値、耐ブロッキング性、耐曲げ性、耐指紋性、耐傷つき性、耐溶剤性、および電磁波シールド性）を下記の試験方法に従って評価した。

<平板部耐食性>

試験片を50mm×100mmの大きさに剪断後、端面部をシールし、JIS Z 2371-2000 中性塩水噴霧試験に準拠した塩水噴霧試験を48時間行なった後の白錆発生面積率を、下記の評価基準に従って評価した。結果を第2表に示した。

◎: 5%以下

○: 5%超 10%以下

△: 10%超 20%以下

×: 20%超

【0057】

<色調変化>

鋼板表面に、塗料組成物を塗布する前後の色調(L*)の変化(ΔL^*)を分光式色差計("SQ2000":日本電色株式会社製)を用いて測定し、下記の評価基準に従って評価した。結果を第2表に示した。

◎: ΔL^* が20未満

△: ΔL^* が20以上 25以下

×: ΔL^* が25超

【0058】

<光沢値>

試験片のJIS K 5600-4-7:1999に規定される60度鏡面光沢度を分光式色差計("SQ2000":日本電色株式会社製)を用いて測定し、下記の評価基準に従って評価した。結果を第2表に示した。

◎: 鏡面光沢度 10%超 30%以下

△: 鏡面光沢度 5%超 10%以下

×: 鏡面光沢度 5%以下

【0059】

<耐ブロッキング性>

皮膜面同士を内側にして重ね合わせた2枚の試験片を、 2.94×10^5 N・mのトルクで締めつけた状態で、40℃の恒温槽に6時間浸漬した。試験片を剥がし、剥がした際

の粘着状況により耐ブロッキング性を3段階評価した。結果を第2表に示した。

- ◎: 粘着なし (試験片の自重により剥離)
- △: 若干粘着あり (試験片の自重により剥離しないが、容易に引き剥がし可能)
- ×: 粘着あり (剥離困難)

【0060】

<耐曲げ性>

試験片を100mm×20mmに剪断後、JIS Z 2248-1996に準拠した180°に折曲げるOT曲げを実施し、曲げ部外側を実体顕微鏡(倍率20倍)により1視野を観察し、皮膜のクラックの有無について評価した。結果を第2表に示した。

- ◎: クラックなし
- △: クラック若干あり (幅方向でクラック面積20%未満)
- ×: クラック発生大 (幅方向でクラック面積20%以上)

【0061】

<耐指紋性>

試験片に白色ワセリンを塗布前後の色調(L値、a値、b値)の変化を分光式色差計("SQ2000":日本電色社製)を用いて測定し、JIS Z 8730-2002に準拠して下記式で示されるΔEで評価し、結果を第2表に示した。

- ◎: ΔEが1以下
- : ΔEが1超 2以下
- △: ΔEが2超 3以下
- ×: ΔEが3超

【0062】

【数1】

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

【0063】

<耐傷つき性>

試験片(20mm×200mm)について、荷重9.8MPa、摺動速度20mm/秒、摺動温度25℃の条件で摺動試験を行い、実体顕微鏡(倍率:10倍)で観察した。結果を第2表に示した。

- ◎: 傷つきなし (巾方向で傷つき面積5%未満)
- : 傷つき多め (巾方向で傷つき面積5%以上 20%未満)
- ×: 傷つき多い (巾方向で傷つき面積20%以上)

【0064】

<耐溶剤性>

金属部の重さ500gのハンマーにエタノールを染み込ませたガーゼを巻きつけ、試験片の表面をストローク50mm、毎秒1往復で100回こする処理を行った。処理の前後での試験片表面に樹脂量を蛍光X線によるC(炭素)カウントから測定し、その変化を調べた。結果を第2表に示した。

測定装置: 理学電機株式会社製 3270型蛍光X線分析装置

操作前のCカウント: B (kcps)

操作後のCカウント: A (kcps)

判定: A/B > 0.8: ◎ 合格

A/B ≤ 0.8: × 不合格

【0065】

<電磁波シールド性>

電磁波シールド性は、図1に示す装置を用いて試料材の評価面の漏洩ノイズをスペクトラムアナライザーで測定し、図2～図4に示すようなチャートを得た。

実施例および比較例の評価は、周波数20MHzから1000MHzまで20MHzご

とに、バックグラウンドから3 dB以上差があったピーク値を読み取り、下記式2にて換算した値をノイズ評価値(I)とした。

$$I = 10 \log (10^{0.1 d_1} + 10^{0.1 d_2} + \dots + 10^{0.1 d_n}) \dots$$

式2

n: ピーク値がバックグラウンドから3 dB以上差のあったピークの数

d1、d2、...、dn: ピーク値とバックグラウンドの差(3 dB以上であったものに限る)

評価基準として、現時点では高度な電磁波シールド性を要求される用途に最適であると考えられ、実用されている材料であるところの電気めっきぶりき(すずめっき付着量2.8 g/m²)を試験片とした場合の測定例を図3に、実施例8の測定例を図4に示した。また高周波を発振出力させないで試料なしの状態で測定した例を図5に示す。図5は外来ノイズを示している。図3、図4から読み取ったピーク値とバックグラウンド(28 dB。図2～図5中に矢印で示す)の差(3 dB以上であったものに限る)を読み取り、上記式2に代入し、算出結果をI₀およびIとした。尚、図3中×をつけた場所のピークは図5に示す外来ノイズ由来であるため、上記式2の対象外とした。

実施例および比較例の試験材について、それぞれ漏洩ノイズを測定し、それぞれ漏洩ノイズを測定し、I/I₀ ≤ 1.2を○とし、I/I₀ > 1.2を×と評価して表2に示した。

【0066】

第 1 表 (その1) [組成]

塗料組成物											備考		発 明 例																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
例	黒色鋼板	金属イオン (a)					水溶性 有機樹 脂 (b)	水分散性有機樹脂 (c)			グリコー ルウリル 樹脂 (d)	酸 (e)	有機 酸 (f)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
		Al	Mg	Mn	その他	パター		種類	平均粒径 (μ m)	Tg (°C)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0067】

” - ” は含有しないことを意味する

金属イオンのその他に1種を含有する場合は、前述した金属イオンMeに該当する

金属イオンのその他に2種を含有する場合は、前述した金属イオンMe₁、Me₂に該当する

【表 2】

第 1 表 (その 1 のつづき) 【組成比】

例	塗料組成物の組成比						皮膜厚		備考
	金属イオン (a)	水溶性有機樹脂 (b)	水分散性有機樹脂 (c)	グリコー ルウリル 樹脂 (d)	酸 (e)	有機酸 (f)	d/b+c+d	(μ m)	
1	1.778	5	78	9.222		5	0.10	1	発 明 例
2	2.615	5	42	43.385		5	0.48	1	
3	8.571	7	50	24.429		6	0.30	1	
4	10.750	5	60	16.250		6	0.20	1	
5	2.667	7	60	22.333		6	0.25	1	
6	3.429	7	55	26.571		6	0.30	0.1	
7	4.857	6	55	26.143		6	0.30	0.1	
8	4.857	6	55	26.143		6	0.30	0.5	
9	8.667	6	55	20.333	10	0	0.25	1	
10	4.857	6	55	26.143		8	0.30	1	
11	5.857	6	55	26.143		7	0.30	1	
12	6.857	6	55	26.143		6	0.30	1	
13	7.857	6	55	26.143		6	0.30	2	
14	14.667	6	55	26.143		4.5+0.5*	0.30	1	
15	2.576	6	55	20.333		3.5+0.5*	0.25	1	
16	17.750	6	55	31.424		4.5+0.5*	0.34	1	
17	14.111	6	55	17.250		3.6+0.4*	0.22	1	
18	7.556	6	65	7.889		6.3+0.7*	0.10	1	
19	21.000	6	70	8.444		7.2+0.8*	0.10	1	
20	2.857	6	50	14.000		8.1+0.9*	0.20	1	
		6	55	26.143		9.0+1.0*	0.30	1	

*: 酸 A の組成比 + 酸 E の組成比を示す

【0068】

【表 3】

第 1 表 (その 2) [組成]

塗料組成物															備考	
例	黒色鋼板	金属イオン					水溶性有機樹脂 (b)		水分散性有機樹脂 (c)				グリコールウル樹脂 (d)	酸 (e)	有機酸 (f)	
		(a)					種類	平均粒径 (μm)	Tg (°C)							
		Al	Mg	Mn	その他					パターン						
					Zn-C	B										
21	A	H	C	P	Zn-C	B	C	C	A	0.16	50	C	A	-	発明例	
22	A	H	C	P	Zn-C	B	C	C	A	0.16	60	C	A	-		
23	A	H	C	P	Zn-C	B	C	C	A	0.16	50	C	A	-		
24	A	H	C	P	Zn-C	B	C	C	A	0.16	50	C	A+E	-		
25	A	H	C	P	Zn-C	B	C	C	A	0.16	50	C	A	B		
26	A	-	-	-	-	-	-	-	A	0.16	50	-	A	B	比較例	
27	A	H	C	P	Zn-C	B	C	C	-	-	-	-	A+E	-		
28	A	H	C	P	Zn-C	B	C	C	A	0.16	50	-	A	-		
29	A	H	C	P	Zn-C	B	C	C	A	0.16	50	-	A	-		

” - ” は含有しないことを意味する

金属イオンのその他の他は前述した金属イオン Me に該当する

【0069】

【表4】

第1表 (その2のつづき) [組成比]

例	塗料組成物の組成比						皮膜厚 (μm)	備考
	金属イ オン (a)	水溶性有 機樹脂 (b)	水分散性 有機樹脂 (c)	グリコー ルウリル 樹脂 (d)	酸 (e)	有機 酸 (f)		
21	2.857	6	55	26.143	10	0	0.30	1 発
22	2.857	6	55	26.143	10	0	0.30	1 明
23	4.286	5	55	25.714	10	0	0.30	1 例
24	4.286	5	55	25.714	9.0+1.0*	0	0.30	1
25	4.286	5	55	25.714	8	2	0.30	1
26	0	0	85	0	10	5	0.00	1 比
27	20	50	0	0	27.0+3.0*	0	0.00	1 較
28	20	5	55	0	20	0	0.00	1 例
29	20	5	55	0	20	0	0.00	3

*: 酸Aの組成比+酸Eの組成比を示す

【0070】

【表 5】

第 2 表 [評価結果]

例	耐食性	色調変化	光沢値	ブロッ キング 性	耐曲げ 性	耐指紋 性	耐傷つ き性	耐溶剤 性	電磁 波シ ールド 性	備 考
1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	発 明 例
2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
6	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
12	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
14	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
16	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
17	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
18	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
19	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
24	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
25	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
26	×	×	×	×	×	×	×	×	○	比 較 例
27	×	×	△	○	○	○	○	×	○	
28	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	
29	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】図1は、平板状の電磁波シールド材の漏洩ノイズ測定用のブロック図を示す。

【図2】図2は、図1に示す装置のA1筐体に供試材を載せずに、開口状態で測定したノイズの例である。


【図3】図3は、実用されている材料であるところの電気めっきぶりを試験片とした場合の測定例である。

【図4】図4は、実施例8の測定例である。

【図5】図5は、図1に示す装置のA1筐体に供試材を載せずに、開口状態で、かつ、高周波を発振出力させないで外来ノイズを測定した例である。

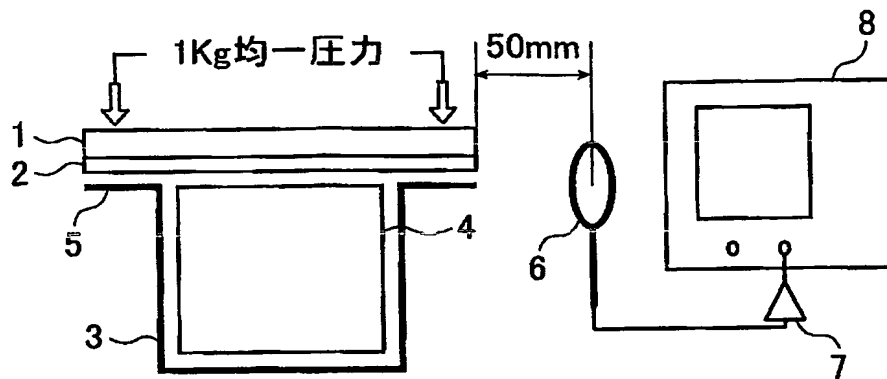
【符号の説明】

【0072】

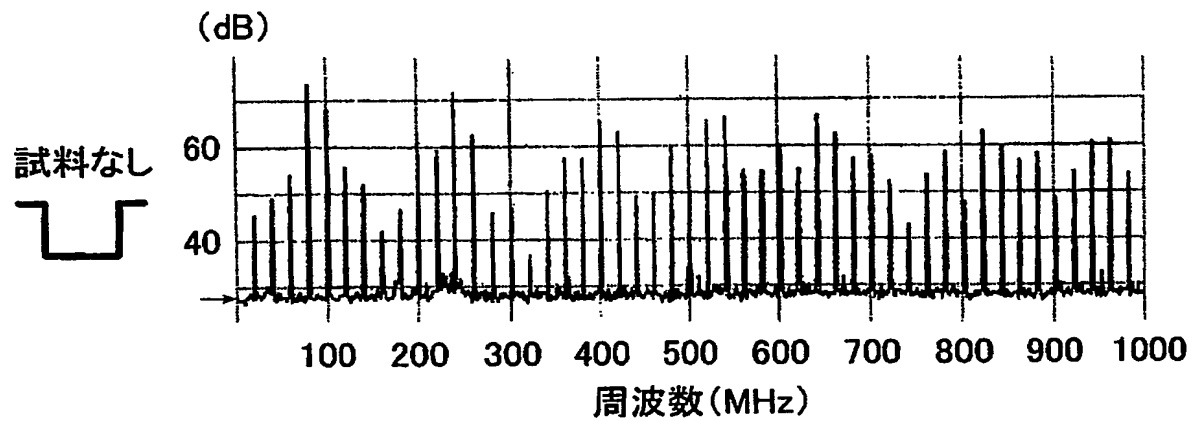
- 
- 1 . . . 試料
 - 2 . . . 評価面
 - 3 . . . A l 製筐体
 - 4 . . . 20MHzクロック
 - 5 . . . フチ
 - 6 . . . ループアンテナ
 - 7 . . . プリアンプ
 - 8 . . . スペクトラムアナライザー

【書類名】 図面

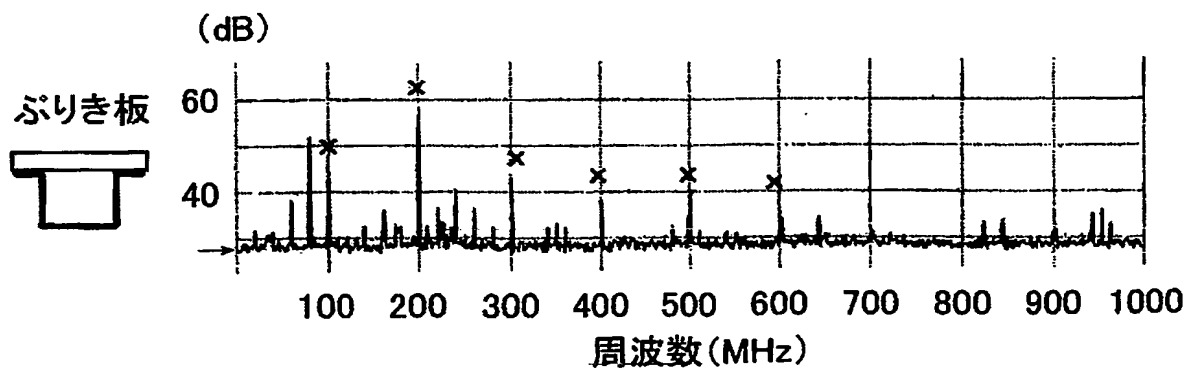
【図 1】



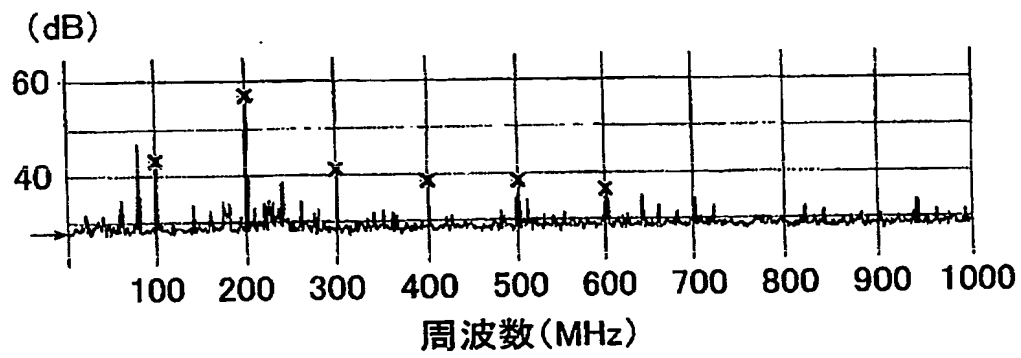
【図 2】



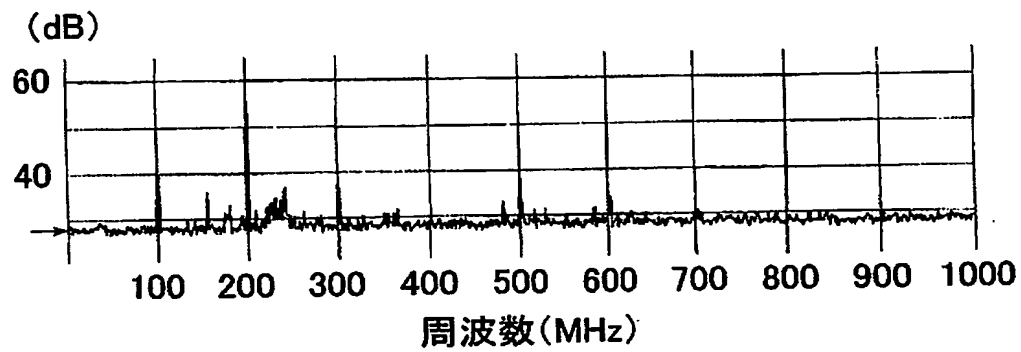
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】塗料組成物の被覆工程および得られた黒色鋼板の使用の際に特別な排水処理が不要で、耐食性に優れ、さらに黒色化処理後の鋼板表面の色調変化が少なく、光沢の低下がなく、かつ耐傷つき性、耐指紋性にも優れるとともに、耐溶剤性および電磁波シールド性にも優れた表面処理皮膜を有する黒色鋼板の提供。

【解決手段】黒色化処理されたZn-Niめっき鋼板表面に、(a) 金属イオン、(b) 水溶性有機樹脂、(c) 水分散性有機樹脂、(d) グリコールウリル樹脂、および(e) 酸が添加された塗料組成物を塗布して形成された皮膜を有する黒色鋼板。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-401642
受付番号	50301978168
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 12 月 4 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000001258

【住所又は居所】

東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号

【氏名又は名称】

J F E スチール株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100080159

【住所又は居所】

東京都千代田区岩本町 2 丁目 12 番 5 号 早川ト

ナカイビル 3 階 いおん特許事務所

【氏名又は名称】

渡辺 望稔

【選任した代理人】

【識別番号】

100090217

【住所又は居所】

東京都千代田区岩本町 2 丁目 12 番 5 号 早川ト

ナカイビル 3 階 いおん特許事務所

【氏名又は名称】

三和 晴子

特願 2 0 0 3 - 4 0 1 6 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 5 8]

1. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 3 年 4 月 1 日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号

J F E スチール株式会社